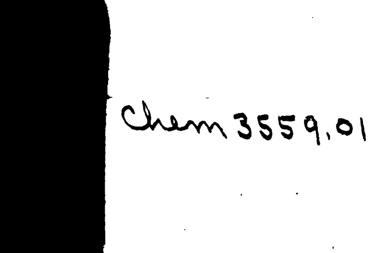



Chem 3559.01


SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG
CHRISTO ET ECCLESIAE
VE RI TAS

Über die

Chemie der extremen Temperaturen.

Habilitationsvorlesung

gehalten am 9. Februar 1901

von

Dr. G. Bredig

Privatdozent an der Universität Leipzig.

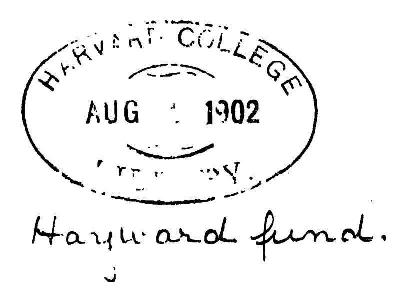
Sonderabdruck aus der Physikalischen Zeitschrift II.



Leipzig,

Verlag von S. Hirzel.

1901.


HARVARD COLLEGE
AUG 1902

Über die Chemie der extremen Temperaturen.

Von G. Bredig.

Meine Herren! Wohl keine Grösse, welche für physikalische und chemische Zustände bestimmend ist, hat theoretisch und praktisch so ausserordentliche Wichtigkeit wie die Temperatur. Schon physiologisch empfinden wir den Einfluss einer Temperaturverschiebung auf das heftigste. Wenn die Temperatur im Laufe der Jahreszeiten oder der geologischen Perioden sich nur um ein Geringes verschiebt, so finden langsam, aber unwiderstehlich die ungeheuersten Umwälzungen in der Tier- und Pflanzenwelt statt.[1]) Auch Sonne und Mond sind uns als Weltkörper mit extremen Temperaturunterschieden bekannt und parallel mit diesen Unterschieden sehen wir auch ungeheure Verschiedenheiten der Eigenschaften solcher Systeme auftreten. Der Chemiker und Physiker macht stündlich die Erfahrung, wie verschieden sich die von ihm untersuchten Dinge in der Hitze und in der Kälte benehmen, und so ist

---

1) Arrhenius, Revue générale des Sciences 1899: Les Oscillations séculaires de la Température; Philosophical Magazine 1896, 267; Naturw. Rundschau 11, 328, 1896.

es denn kein Wunder, dass sich die Wissenschaft gerade mit den Problemen der Wärmeerscheinungen am intensivsten beschäftigt hat, und dass die Wärmelehre sowohl in Physik wie in Chemie ein Fundament geworden ist, auf welchem sich dank den Bemühungen eines Carnot, Mayer, Helmholtz, Clausius, Horstmann, Gibbs und van't Hoff die stolzen und sicheren Gebäude der mechanischen Wärmetheorie[1]) und der chemischen Verwandtschaftslehre[2]) aufbauen, ja dass sogar die Frage nach der allgemeinen Naturanschauung[3]) eng verknüpft ist mit der Frage nach dem Wesen der Wärmeerscheinungen. Wenn wir fragen, was geschieht auf der Sonne und den übrigen heissen Fixsternen, wie sieht es auf dem Monde und den übrigen tief erkalteten Weltkörpern aus, was war unsere Erde und was wird sie dereinst werden, so ist das gleichbedeutend mit der Frage: „Was geschieht bei extrem hohen und bei extrem niedrigen Temperaturen?" Und über diese Frage will ich hier eine kurze, wenn auch nur recht unvollständige Antwort zu geben versuchen:

Zunächst entsteht die Aufgabe, die Temperatur zu messen. Sehen wir von einem thermodynamischen theoretischen Vorschlage W. Thom-

---

1) Vgl. Mach, Prinzipien der Wärmelehre.

2) van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie; Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2. Aufl.) II, 1 und 2; Grundriss d. allgem. Chem. (3. Aufl.); Nernst, Theoretische Chemie (3. Aufl.).

3) Ostwald, Überwindung des wissenschaftlichen Materialismus, Leipzig 1895; Boltzmann, Wied. Ann. 57, 39, 1896; Helm, Die Energetik, Leipzig 1898.

sons[1]) ab, so finden wir als eine der exaktesten Methoden[2]) die Anwendung der Gasgesetze im Gasthermometer. Als Füllung der Gefässe aus Glas, Platiniridium oder Porzellan wendet man bei höherer Temperatur meistens Luft oder Stickstoff an. Hierbei ist namentlich ein von Crafts und Meyer ausgebildetes Verdrängungsverfahren sehr handlich, bei welchem das Gasvolumen durch ein anderes absorbierbares Gas, wie Kohlensäure oder Salzsäure aus dem Thermometer verdrängt und bei gewöhnlicher Temperatur gemessen wird. Bei den tiefen Temperaturen sind aber die Luft und ihre Bestandteile wegen ihrer Abweichung von den Gasgesetzen und ihrer schliesslichen Verflüssigung nicht mehr brauchbar, man füllt dann das Thermometer mit Wasserstoff und bei den tiefsten Temperaturen nach Olszewski mit Helium[3]) unter geringem Drucke.

Zur Temperaturmessung wurde nach Siemens u. a. auch der elektrische Widerstand der Metalle[4]) benutzt, welcher eine ziemlich geradlinige Funktion der Temperatur ist, dergestalt, dass er beim absoluten Nullpunkte Null wird.

1) Mach, Wärmelehre (1. Aufl.) S. 307; Winkelmanns Handbuch der Physik **II**, 2, 432.

2) Holborn und Day, Wied. Ann. **68**, 817, 1899; Ann. d. Physik **2**, 505, 1900; Carl Barus, Die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen, Leipzig 1892; Guillaume et Poincaré, Rapports présentés au Congrès international de Physique, **I**, Paris 1900; Chappuis, S. 131, Barus, S. 148 (Physik. Zeitschr. **1**, 567, 1900; **1**, 502, 1900); Callendar, Phil. Mag. **48**, 519, 1899.

3) Olszewski, Wied. Ann. **59**, 191, 1896; Hardin, Die Verflüssigung der Gase (deutsch von J. Traube), Stuttgart, 1900. 164.

4) Holborn und Wien, Wied. Ann. **56**, 383, 1895; **59**, 213, 1896; Callendar, Phil. Mag. **32**, 104, 1891.

Ganz allgemein geworden ist auch die Anwendung der Thermosäule, besonders in der Form des Platin-Platinrhodiumelementes von Le Chatelier[1]). Auch kalorimetrische Methoden,[2]) welche die Wärmeabgabe eines auf die zu bestimmende Temperatur erhitzten und dann in das Kalorimeter eingeführten Körpers von bekannter Wärmekapazität, z. B. eines Platinwürfels, messen, haben sich bewährt, ebenso ein neues Verfahren von D. Berthelot,[3]) welches auf der Änderung des Brechungskoeffizienten der Gase mit Temperatur und Druck beruht.

Schliesslich besitzt man in den Schmelz- und Siedepunkten gewisse Fixpunkte für bestimmte Temperaturen. So benützt man in der Porzellan- und Thonindustrie zur Feststellung der Ofentemperaturen schon lange die sogenannten Segerschen Normalkegel,[4]) welche aus einer Mischung von Quarz, Feldspat, Kreide und Kaolin bestehen und je nach ihrer Zusammensetzung bei verschiedenen, aber bekannten Temperaturen zwischen 1100^0 und 1700^0 niederschmelzen. Ebenso benützt man zu gleichem Zwecke die bekannten Schmelzpunkte der Metalle und ihrer Legierungen, namentlich von Gold, Silber und Platin bis zu heller Weissglut hinauf. Violle, Barus, Heycock und Neville,[5]) Callendar[6]) und besonders Holborn

---

1) Le Chatelier et Boudouard, Mesure des températures élevées, Paris 1900; Holborn und Wien, Holborn und Day, l. c.

2) Barus, l. c

3) D. Berthelot, Compt. rend. **120**, 831, 1895, **126**, 410, 473, 1898; Journal de Phys. (3) **4**, 357, 1895.

4) Ost, Lehrbuch der techn. Chemie (2. Aufl.), S. 230.

5) Heycock und Neville, Journ. chem. Soc., 1895.

6) Vergl. Note 2 auf Seite 5.

mit Wien[1]) und Day[2]) haben solche Schmelzpunkte genau bestimmt. So fand Holborn mit Day am Gasthermometer die Schmelzpunkte

Cadmium . . .	321,7⁰
Blei	326,9⁰
Zink	419,0⁰
Antimon . . .	630,6⁰
Aluminium . .	657
Silber	961,5⁰
Gold	1064,0⁰
Kupfer	1084,1⁰

und mit Wien am Thermoelement die Schmelzpunkte

Nickel	1484⁰
Palladium . . .	1587⁰
Platin	1780⁰

Ebenso sind nach Callendar[2]) die Siedepunkte von Anilin 184⁰1, Naphthalin 218⁰0, Benzophenon 305⁰8, Quecksilber 356⁰7, Schwefel 444⁰5, Cadmium 756⁰ (779⁰ nach D. Berthelot)[3]), Zink 916⁰ (Holborn und Wien 910⁰ bis 930⁰, Berthelot 920⁰).

Methoden, um aus der Strahlungsintensität des erhitzten Körpers mit Hilfe eines Bolometers oder Photometers seine Temperatur zu bestimmen,[4]) sind namentlich von Langley, Paschen, Violle, Le Chatelier u. a. behandelt worden. Auf diesem Wege

1) Vergl. Note 4 auf Seite 5.
2) Vergl. Note 2 auf Seite 5.
3) Barus, Congrès international de Physique, Paris 1900, I, 154.
4) Le Chatelier, Journ. de Physique (3) I, Mai 1892; Lummer, Congrès internat. de Physique, Paris 1900, II; Hempel, Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 237; Barus, Messung hoher Temperaturen, S. 25.

berechnet zum Beispiel Rossetti die Sonnentemperatur zu 9965°, Le Chatelier zu 7600°, Paschen zu 5400°.

Es erhebt sich nun die Frage, wie erzeugen wir im Laboratorium die extrem hohen und die extrem tiefen Temperaturen? Zunächst die hohen Temperaturen: Seit den ältesten Zeiten erzeugt man dieselben mit Hilfe der chemischen Energie, welche wir aus der Verbrennung des Wasserstoffes oder der Kohle und ihrer Verbindungen erhalten. Auch Deville, Troost und Hautefeuille, V. Meyer und seine Schüler, Nilson, Pettersson, Biltz u. a. bedienten sich der Kohle- oder Gasfeuerung. So erreichten Nilson und Pettersson[1]) und ebenso Biltz und Meyer[2]) mit Hilfe eines Leuchtgasgebläses in einem Perrotofen die Weissglut von 1600° bis 1700°. Als Biltz[3]) in einem solchen Ofen Wassergas mit Luft unter Druck und Vorwärmung verbrannte, erreichte er Temperaturen von 1900°. Auf Veranlassung von Victor Meyer, der Dampfdichten zwischen 2000° bis 3000° zu messen wünschte, konstruierte Recklinghausen[4]) einen Ofen, in welchem Retortengraphit in einem Sauerstoffgebläse verbrannte und mit welchem hellste Weissglut erreicht wurde. Bei derselben schmolzen Platin, Platiniridium, Chamotte, Porzellan mit Leichtigkeit. Das einzige Material, das hier stand hielt, war Magnesia.

---

1) Nilson und Pettersson, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 213, 1889.

2) Biltz und V. Meyer, ibid. **4**, 255, 1889.

3) Biltz, ibid. **19**, 401, 1896.

4) Recklinghausen, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1929; Vgl. auch Holborn und Wien, Wied. Ann. **56**, 362, 1895.

Zum Vergleich füge ich hier auch einige Angaben von Le Chatelier[1]) über die Temperatur industrieller Ofenanlagen bei:

Bessemerprozess	1640°
Siemens-Martin Regenerator .	1580°
Puddelofen	1340°
Hochofen am Gebläse . . .	1930°
Glasofen von Siemens . . .	1400°
Porzellanofen	1370°
Ziegelofen	1100°

Als theoretische Grundsätze bei der Heizung sind aufzustellen: Die erreichbare maximale Temperaturerhöhung berechnet sich theoretisch[2]) proportional der Reaktionswärme und umgekehrt proportional der Wärmekapazität des zu erhitzenden Systemes, zu welchem auch die Reaktionsprodukte und die Beimengungen des Heizmaterials hinzugerechnet werden müssen. Daher erzeugt reiner Sauerstoff mit Kohle eine höhere Temperatur, als die gleiche Menge Luftsauerstoff, weil in letzterem Falle noch der Luftstickstoff als Ballast miterhitzt werden muss. Die Vorwärmung der reagierenden Gase ist deshalb vorteilhaft, um ihren Wärmeinhalt von vornherein zu steigern. Die praktisch erzielten Verbrennungstemperaturen bleiben meist weit hinter dem theoretischen Quotienten von Reaktionswärme und Wärmekapazität zurück und bedürfen erheblicher, meist ungenauer Korrekturen:

1. wegen der starken Zunahme der spezi-

---

1) Le Chatelier, Journ. de Phys. (3) I, Mai 1892.

2) van't Hoff, Vorlesungen über theor. u. phys. Chem. I, 240; Nernst, Theoret. Chem. (2. Aufl.) S. 416; Ost, Lehrb. d. techn. Chemie (2. Aufl.), S. 10.

fischen Wärme der Gase mit der Temperatur,

2. wegen der Dissoziationserscheinungen der Verbrennungsprodukte in hohen Temperaturen,

3. wegen der Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung.

Letztere können durch schlecht leitende und spiegelnde Schutzhüllen und Ausnützung der Wärme der Abgase nach dem Gegenstromprinzip vermindert werden.

Eine neue, sehr originelle Methode zur Erzielung hoher Temperaturen verdanken wir Goldschmidt[1]) in Essen. Derselbe erzeugt die nötige Energie durch die hohe Verbrennungswärme des jetzt elektrisch in grossen Mengen gewonnenen Aluminiums, dem er den nötigen Sauerstoff nicht in Gasform, sondern in Oxyden, wie Eisenoxyd, Chromoxyd, chemisch gebunden zuführt. Diese Oxyde werden dabei natürlich zugleich reduziert. Er hat so ein Verfahren gegeben, um Temperaturen von ungefähr 2000°—3000° innerhalb weniger Minuten in gewöhnlichen Tiegeln ohne äussere Heizung zu erzeugen, indem er das Gemisch von Aluminium und dem Oxyde im Tiegel wie einen Feuerwerksatz entzündet. Er gewinnt so mit Leichtigkeit durch Reduktion der entsprechenden Oxyde mit dem Aluminium grosse geschmolzene Massen von reinen kohlefreien Metallen, z. B. von Chrom und Mangan, welche im Chromstahl und in Mangankupferlegierungen technische Verwendung finden. Das gleich-

1) Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 494, 1898; ibid. **6**, 53, 1899.

zeitig entstehende Aluminiumoxyd ist infolge der hohen Temperatur geschmolzen und erstarrt krystallinisch zu Korund, welcher zu Schleifzwecken sehr brauchbar ist, oft auch entsteht, durch Chrom gefärbt, der schon von Frémy früher künstlich erhaltene Rubin.

Eine sehr handliche und in neuester Zeit immer mehr an wissenschaftlicher und technischer Bedeutung gewinnende Form der Heizung ist die elektrische[1]): Eine elektrische Pferdekraft vermag bei Ausschluss von Wärmeverlusten in einer Sekunde 5 g Platin um ungefähr 1000^0 zu erwärmen. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher man auf elektrischem Wege ungeheure Energiemengen in einen verhältnismässig kleinen Raum zusammendrängen kann, vermag man durch elektrische Heizung die höchsten bisher erreichbaren Temperaturen herzustellen, denen nur in der Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit des Ofenmaterials eine Grenze gesetzt ist. Man kann die elektrische Energie in zwei Formen von Öfen anwenden. In der einen Form schickt man den Strom durch eine Spule, einen Kohlestab oder durch die leitende Beschickung selbst und erwärmt dieselben so durch Joulesche Wärme. Diese Art von elektrischen Öfen nennt man Widerstandöfen. In der zweiten Art, den „Lichtbogenöfen", wird ein elektrischer Lichtbogen erzeugt, welcher seine ungeheure Hitze durch Leitung und Strahlung auf die möglichst nahe gebrachte Beschickung des Ofens überträgt.

1) Moissan, Der elektrische Ofen (deutsch von Zettel) mit Nachträgen; Haber, Grundriss d. techn. Elektrochemie, S. 379; Borchers, Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 189, 213, 239, 260, 533; Nernst, ibid. 7, 253, 1900.

Die Temperaturen eines solchen Ofens sind so hoch, dass sie bisher einer genaueren Messung unzugänglich waren, da die schwer schmelzbarsten Materialien, wie Chrommetall, Calciumoxyd, Magnesia darin schmelzen und Stoffe wie Silber, Gold, Platin, Eisen, Kieselsäure und sogar die Kohle und Magnesia darin verdampfen. Nur aus der Energie der Strahlung hat man bisher eine annähernde Schätzung der Lichtbogentemperatur versuchen können, die nach Rossetti am negativen Pol 2500°, am positiven Pol 3900° ist, während Le Chatelier[1]) 3000° bis 4100° findet.

Auch die Aufgabe, ziemlich hohe Temperaturen bis hinauf zu hoher Glühhitze konstant zu halten, ist in letzter Zeit namentlich durch die verdienstvollen Arbeiten der physikalisch-technischen Reichsanstalt und von Max Bodenstein behandelt worden. Erstere[2]) verwendet hierzu regulierbare elektrische Ströme in Heizspulen oder Dampfmäntel mit siedendem Zink, Bodenstein[3]) ausser den bekannten Siedemänteln auch Flüssigkeits-Thermostaten nach Art der Ostwaldschen mit Öl- oder Zinn-Bleifüllung. Die thermometrische Ausdehnung eines Porzellanstabes reguliert bei Bodenstein in sinnreicher Weise die Gasheizung bis hinauf zu 700°.

Wir kommen jetzt zu der Frage: „Wie erzeugt man tiefe Temperaturen?“ — Wie die Erzeugung hoher Temperaturen, so hat auch die Kälteerzeugung von jeher das grösste in-

1) Le Chatelier, Journ. de Phys. (3) **1**, Mai 1892.
2) Holborn und Day, l. c.
3) Bodenstein, Zeitschr. f. physikal. Chemie **30**, 113, 1899.

dustrielle Interesse besessen und ist seit langem in Betrieb. Der bekannte Gebrauch der Kältemischungen[1]) aus festem oder flüssigem Wasser und Salzen oder Schwefelsäure zur Bindung der Schmelz- oder Lösungswärmen ist allbekannt. Doch sind die damit erhaltenen Abkühlungen selten grösser als 60⁰ und haben ihre Grenze im kryohydratischen Punkte.[2]) Will man die Temperatur beliebig variieren können, so muss man eben bei Systemen bleiben, bei welchen mit *n*-Stoffen höchstens $(n + 1)$ Phasen vorhanden sind, so dass man nach der Phasenregel eine Freiheit in Bezug auf eine Temperaturfunktion behält.[3]) Solche Systeme kommen denn auch in den Kälteapparaten zur Geltung, wo Flüssigkeiten, wie Ammoniak, Schwefeldioxyd, Chlormethyl, flüssiges Äthylen, Methan, flüssige Luft und sogar flüssiger Wasserstoff durch Druckverminderung zum Sieden gebracht werden, oft unter stufenweiser Hintereinanderschaltung der verschiedenen Verdampfungssysteme, wie z. B. bei den berühmten Versuchen Pictets zur Verflüssigung der permanenten Gase.[4]) Die Arbeit, die man in einer solchen kontinuierlich-wirkenden Kältemaschine zu leisten hat, besteht theoretisch darin, dass man durch einen

---

1) Vgl. Ladenburgs Handwörterb. der Chemie **13**, 49.

2) Nernst, Theor. Chem. (2. Aufl.) S. 126, 459; de Coppet, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 239, 1897.

3) Ostwald, Grundr. d. allgem. Chem. (3. Aufl.) S. 304; Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.) S. 563; Bakhuis-Roozeboom, Die Bedeutung der Phasenlehre, Leipzig 1900; Meyerhoffer, Die Phasenregel, Leipzig 1893.

4) Vgl. Hardin, Die Verflüssigung der Gase (deutsch von J. Traube) Stuttgart 1900; Ost, Lehrb. d. techn. Chem. (2. Aufl.), S. 30.

Carnot-Clausiusschen Kreisprozess dem abzukühlenden Systeme Wärme entzieht und diese unter Arbeitsleistung auf ein wärmeres System, das Kühlwasser der Kompressionspumpen, überträgt.

Anstatt wie in obigen Beispielen die latente Umwandlungswärme heterogener Phasensysteme zum Wärmeverbrauch zu benützen, giebt es ferner auch ein Verfahren, welches das thermische Verhalten einphasiger Systeme, nämlich der Gase bei der adiabatischen Ausdehnung benutzt. Schon die adiabatische Arbeitsleistung[1]) eines komprimierten Gases liefert zum Beispiel nach der bekannten Poisson-Laplaceschen Formel für die Entspannung von Luft bei Null Grad und 100 Atmosphären bis auf eine Atmosphäre eine Endtemperatur von -200^0. In der That ist diese Methode namentlich von Cailletet bei seiner bekannten Verflüssigung der permanenten Gase zu Nebeln benützt worden. Mit viel grösserem Erfolge aber haben neuerdings Linde und Hampson das Joule-Thomsonsche Phänomen in Verbindung mit dem Gegenstromprinzip zur Kälteerzeugung benutzt,[2]) so dass man in wenigen Minuten eine Temperatur von -191^0 erreichen kann, wo Luft in den flüssigen Zustand übergeht. Das Joule-Thomsonsche Prinzip beruht darauf, dass bei der adiabatischen Ausströmung und Entspannung komprimierter Luft durch einen Wattepfropf oder ein Drosselventil hindurch sich die

---

1) Vgl. Ostwald, Grundr. d. allgem. Chemie (3. Aufl.), S. 92, 100; Hardin, l. c.

2) Linde, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 2, 1897; Winkelmanns Handb. d. Physik II, 2, 466—470.

Luft infolge ihrer Abweichung von den Gasgesetzen, auch ohne äussere Arbeit zu leisten, abkühlt. Die so entspannte abgekühlte Luft dient in einem Gegenstromapparat zur Vorkühlung der neu ankommenden komprimierten und so sinkt die Temperatur am Drosselventil bei kontinuierlichem Betriebe immer tiefer und zwar mit abnehmendem Quadrate der absoluten Temperatur (bei konstanter Druckdifferenz) immer schneller. Schliesslich beginnt die Luft bei -191^0 sich zu verflüssigen. Durch Sieden der flüssigen Luft unter vermindertem Druck kann nun nach der vorangehenden Methode die Temperatur noch weiter erniedrigt werden. — Ebenso wie bei hohen Temperaturen der Ofen, so ist auch hier der Kälteraum durch schlechte Wärmeleiter und Spiegel von der Umgebung zu isolieren, am besten durch die spiegelnden Vakuumgefässe von Weinhold-Dewar.

Die Aufgabe, tiefe Temperaturen konstant zu halten, lässt sich am besten mit Hilfe nullvarianter oder bei konstantem Drucke mit monovarianten Systemen lösen. So liegt zum Beispiel der Siedepunkt des monovarianten dreiphasigen Gemisches von Alkohol, fester Kohlensäure und ihren Dämpfen bei [1]) Atmosphärendruck [2]) konstant bei -83^0. Auch Kryohydrate [3]) und Schmelzpunkte sind so thermostatisch verwendbar.

1) Ebenso nach Chappuis (Guillaume et Poincaré: Rapport. Congrès int. I, 146—147) bei $-78^0{,}2$ für ein Gemisch von Äther und fester Kohlensäure.

2) Vgl. Roozeboom, l. c., S. 9.

3) Vgl. z. B. Nernst und Abegg, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 685, 1894.

Fragen wir nun: „In welchem Sinne verschieben sich die chemischen Erscheinungen bei extremen Temperaturverschiebungen?“, so giebt uns zunächst die Thermodynamik hierauf folgende Antwort:

Mit steigender Temperatur verschieben sich die Vorgänge in der Richtung, dass sie sich der zwangsweisen Temperaturerhöhung widersetzen, dass also die Vorgänge, welche unter Abkühlung verlaufen, eintreten.

Definieren wir die Gleichgewichtskonstante K einer Reaktion als das Produkt der aktiven Mengen der dabei entstehenden Stoffe, dividiert durch das Produkt der aktiven Mengen der dabei verschwindenden Stoffe, rechnen wir die dabei absorbierte Wärmemenge q (die event. noch eine Temperaturfunktion sein kann), positiv, so gilt nach van't Hoff[1] die Gleichung

I) $$\frac{d\,ln\,K}{d\,T} = \frac{q}{2\,T^2}.$$

Da also in hohen Temperaturen die Gleichgewichtskonstante K sich zu Gunsten der Beständigkeit der wärmeaufnehmenden Systeme verschiebt, so werden wir bei extrem hohen Temperaturen das freiwillige Auftreten endothermer Stoffe erwarten dürfen.

So sind das Ozon, das Acetylen, das Cyan endotherme Stoffe und thatsächlich bilden sich diese Stoffe auch besonders leicht in sehr hohen Temperaturen, wie z. B. auch im

1) van't Hoff, Gesetze des chemischen Gleichgewichts, Ostwalds Klassiker 110; Vorlesungen I, 136, 149, 157; Nernst, Theoret. Chemie (2. Aufl.), S. 590—604, 402.

elektrischen Flammenbogen und das Cyan im Hochofen.

Es ist also, wie Ostwald[1]) hervorgehoben hat, durchaus nicht gerechtfertigt, anzunehmen, dass in den extrem hohen Temperaturen der Fixsterne alle Verbindungen in ihre Elemente zerfallen sind, es werden vielmehr dort in jenen unbekannten Welten gerade diejenigen Verbindungen sich gebildet haben und beständig sein, welche unter Wärmeverbrauch entstehen.

Viktor Meyers kühner Plan,[2]) die einatomigen Dämpfe der Elemente durch extrem hohe Temperaturen noch weiter in die Bruchteile von Atomen zu spalten, wäre also nur dann zu verwirklichen, wenn die Atome unter starker Wärmeabsorption in ihre Bestandteile zerfallen. Wir können ganz allgemein sagen, dass nur diejenigen Stoffe in höherer Temperatur höhere Dissoziation zeigen werden, welche bei ihrem Zerfall Wärme verschlucken. Für solche Fälle hat sich bei mittleren Temperaturen die thermodynamische Formel quantitativ bewährt, z. B. an den komplexen Molekeln der Essigsäure, Ameisensäure und von Stickstoffdioxyd und am Zerfall des Phosphorpentachlorid, wie Gibbs, Guldberg, van't Hoff, Boltzmann u. a. gezeigt haben.

Freilich liegen für hohe Temperaturen zum Vergleich nur wenig genaue thermochemische Daten vor, umgekehrt aber hat Boltzmann schon aus der Dichteänderung des Joddampfes

---

1) Ostwald, Grundr. d. allgem. Chemie (3. Aufl.), S. 343.
2) V. Meyer, Probleme der Atomistik; Naturforscherversammlung, Lübeck 1895.

zwischen den Temperaturen 600^0 bis 1500^0 die Dissoziationswärme des zweiatomigen Jodmoleküls in einatomigen Joddampf annähernd berechnet.

Auch bei anderen Elementen hat man eine solche Spaltung des mehratomigen Moleküls mit steigender Temperatur durch Messung der Dampfdichte[1]) bei verschiedener sehr hoher Temperatur gefunden.

Auch das zweiatomige Brommolekül zeigt oberhalb 1200^0 einen Zerfall in Atome. Ferner vermindert der Schwefel sein Atomgewicht von S_7 bei 468^0 bis zur Weissglut bei 1719^0 bis auf S_2, Phosphor von P_4 auf P_3, Arsen von As_4 auf As_2. Dagegen bleiben andere Elemente, wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Chlor und Thallium, bis in die Weissglut hinein konstant zweiatomig, Quecksilberdampf, Zink, Cadmium und wahrscheinlich auch Natrium und Kalium einatomig. Auch für eine Reihe von Verbindungen[2]) wie Jodkalium, Chlorcaesium, Chlorsilber, Chlorthallium, Chlorblei, Indiumchloride, Germaniumchlorid, Uranchlorid u. a. wurde bei Rot- und Weissglut die Dampfdichte bestimmt und normales Molekulargewicht gefunden, dagegen erwies sich Kupferchlorür als bimolekular.

Auch bei Verbindungen ist der Zerfall der Molekularkomplexe in einfachere bis in hohe Weissglut verfolgt worden. So ist z. B. nach Biltz[3]) das Arsentrioxyd bei Rot-

---

1) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie (2. Aufl.) **I**, 180—190.

2) Windisch, Die Bestimmung des Molekulargewichts, S. 252—369, Berlin 1892.

3) Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 385, 1896.

glut bimolekular, bei Weissglut aber monomolekular. Zerfällt eine Verbindung in ihre Komponenten, so haben wir die Fälle thermischer Dissoziation vor uns, wie sie namentlich beim Amylenbromhydrat, dem Schwefelsäurehydrat, dem Salmiakdampf, dem Jodphosphonium in den klassischen Untersuchungen von Deville und Troost, Bineau, Than und Pebal, Würtz, Cahours u. a. vorliegen.[1]) Auch hier zerfallen exotherme Verbindungen mit steigender Temperatur immer mehr, endotherme aber bilden sich und werden beständiger.

So zerfällt das Wasser bei extrem hohen Temperaturen nach Deville und Troost in Knallgas. Wegen der hierbei unvollständigen Verbrennung erreicht auch die Knallgasflamme nicht den theoretischen aus der Verbrennungswärme berechneten Wert 7850°, sondern ist nur etwa 2700° heiss. Ebenso zerfällt bei Weissglut das exotherme Kohlendioxyd in Kohlenmonoxyd und Sauerstoff[2]), das Schwefeldioxyd in Trioxyd und Schwefel, die Salzsäure in Wasserstoff und Chlor, wie Deville und Troost mit ihrem heisskalten Röhrenofen nachwiesen. Die Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes dissoziierbarer Stoffe bei hohen Temperaturen ist auch quantitativ, namentlich von Bodenstein[3]) in einer ausgedehnten Untersuchung am Jodwasserstoff und Selenwasserstoff bis etwa 520° mit Erfolg untersucht worden. Besonders wichtig ist für

1) Vergl. Note 2 auf vorhergehender Seite.
2) Nernst, Theor. Chemie (2. Aufl.), S. 416.
3) Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 295, 429, 1899.

die industrielle Feuerungstechnik mit Wassergas das Gleichgewicht zwischen Kohle und Wasserdampf unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff. Bei Temperaturen über 1000⁰ wiegt die Stufe der Kohlenoxydbildung, bei niederer die der Kohlensäurebildung[1]) vor. In neuerer Zeit hat Boudouard[2]) gezeigt, wie sich im Sinne der Thermodynamik der exotherme Zerfall des Kohlenoxyds in Kohle und Kohlendioxyd mit steigender Temperatur zwischen 500⁰ und 1000⁰ vermindert.

Eine interessante Erscheinung bei hohen Temperaturen ist das Lösungsvermögen der Metalle für Gase. Das Spratzen des erstarrenden Silbers unter Sauerstoffabgabe ist allbekannt, ebenso die Sauerstoffabsorption durch glühendes Platin und seine Durchlässigkeit für gewisse Gase, besonders für Wasserstoff. Die Löslichkeit des Kohlenstoffes im Eisen bei hohen Temperaturen ist für die Metallurgie äusserst wichtig, sie wurde beiläufig von Moissan dazu benutzt, um durch Auskrystallisieren von Kohlenstoff unter hohem Druck künstlich Diamant herzustellen. Die chemische Gleichgewichtslehre hat sich bereits der Metallurgie des Eisens und des Stahles bemächtigt. So sprachen van't Hoff und Le Chatelier[3]) den Gedanken aus, dass die Legierungen von Eisen und Kohle zum Teil als feste

---

1) Ost, l. c., S. 23.
2) Boudouard, Compt. rend. **130**, 132, 1900.
3) van't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 326, 1890; Bakhuis-Roozeboom, ibid. **34**, 438, 1900; Derselbe, Bedeutung der Phasenregel, S. 25.

Lösungen aufgefasst werden müssen und dass auch hier allotrope Umwandlungen und Überkaltungen metastabiler Verbindungen stattfinden, wie schon die den Metallurgen wohlbekannte Erscheinung der Selbsterhitzung eines frisch geglühten Stahlbarrens beweist. Hier haben bereits Le Chatelier und Roozeboom begonnen, auf das von Roberts-Austen, Osmond, Guillaume und anderen gesammelte experimentelle Material über Kohlenstahl, Nickelstahl und andere Legierungen die Phasenregel auch bei hohen Temperaturen anzuwenden. An die Kohlenstoffverbindungen des Eisens sei hier noch die stattliche Reihe der Karbide und Silicide angeschlossen, deren ausführliche Untersuchung und Herstellung im elektrischen Ofen wir Moissan[1]) verdanken. Technisch wichtig ist die bekannte Darstellung von Calciumkarbid und Carborundum. Auch die Bildung der Metallnitride bei hoher Temperatur sei hier erwähnt, zumal diese Bildungsweise von Lithiumnitrid und Magnesiumnitrid von Ramsay[2]) zur Absorption des Stickstoffs aus Argongemischen benutzt und die Anwendung solcher Nitride, wie die des Bors, ausserdem gelegentlich zur Gewinnung von Ammoniak aus atmosphärischem Stickstoff vorgeschlagen wurde.

---

1) Moissan, Der elektrische Ofen (deutsch von Zettel) mit Nachträgen; Haber, Grundriss d. techn. Elektrochemie, S. 379; Borchers, Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 189, 213, 239, 260, 533; Nernst, ibid. **7**, 253, 1900.

2) Ostwald, Grundlinien der anorgan. Chem., 440—441; Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie (1. Aufl.), S. 161, 233.

Eine besonders wichtige Ausdehnung auf hohe Temperaturen steht der chemischen Gleichgewichtslehre, sowohl der Theorie der Lösungen wie der Phasenregel nach van Bemmelen[1]) noch in der Geologie und Mineralsynthese bevor. Wenn wir bedenken, dass man bereits synthetisch und in bestimmten Reihenfolgen aus Silikatschmelzen Olivine, Pyroxene, Feldspate, Glimmer und Spinelle erhalten hat[2]), so liegt der Wunsch nahe, hier nicht nur die präparativen Methoden, sondern auch die Lehre vom chemischen Gleichgewicht bei hohen Temperaturen auf das Magma der Gesteine und die Silikatschmelzen anzuwenden, etwa so wie zur Zeit van't Hoff[3]) ein anderes geologisches System, den Ozean und seine Bodenkörper, die Stassfurter Salze, mit Erfolg untersucht. Besonders interessant wird hier auch die Frage nach dem Zustande der Stoffe in der Schmelzlösung sein und nach den eventuellen Ionen, welche sie darin bilden.[4])

Erst vor kurzem ist es Gordon[5]) gelungen, Konzentrationsketten von Silbernitrat in einer Kaliumnatriumnitratschmelze zu messen und Lorenz[6]) und seine Schüler haben die

---

1) Bakhuis-Roozeboom, Bedeutung der Phasenregel, S. 27.

2) Brauns, Chemische Mineralogie, S. 238 u. f., besonders S. 244.

3) van't Hoff und Meyerhoffer, Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 75, 1898; **30**, 64, 1899.

4) Nernst, Zeitschrift für Elektrochemie **6**, 41, 1899; Garrard, ibid. **6**, 214.

5) Gordon, Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 302, 1899.

6) Lorenz, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 277, 1900; Zeitschr. für anorgan. Chemie **23**, 97, 1900; Helfenstein, ibid. **23**, 255, 1900; Weber, ibid. **21**, 305, 1899.

freie Bildungsenergie geschmolzener Salze in galvanischen Ketten bis zu 1100°, Poincaré,[1] Graetz, Schultze u. a. deren elektrische Leitfähigkeit gemessen. Bekanntlich werden bei hohen Temperaturen sehr viele Stoffe, welche wie das Glas in der Kälte nahezu Nichtleiter sind, zu gut leitenden Elektrolyten. So besteht z. B. auch der Glühkörper der Nernstlampen aus einem Gemenge gewisser Erden, welche, durch den elektrischen Strom auf Weissglut gebracht, zu Leitern zweiter Klasse werden.[2] Besonders von Lorenz wurde auf die ungeheuer schnelle Depolarisation der feuerflüssigen Elektrolyse durch Diffusion hingewiesen. Auch die Gase werden bei sehr hohen Temperaturen zu Leitern und die schönen Arbeiten von Thomson, Arrhenius und anderen wollen auch bei den glühenden Gasen der Flammen und den elektrischen Entladungen eine Leitung durch Ionen beweisen.[3]

Ebenso ist das Verhalten der Leiter erster Klasse in extrem hohen Temperaturen ein interessantes Problem. Bekanntlich wächst bei den Metallen der elektrische Widerstand mit der Temperatur. Es muss folglich ein allerdings extrem hohes Temperaturgebiet geben,

---

1) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie **II**, (1) (2. Aufl.), 710—718; Schultze, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **20**, 333, 1899.

2) Nernst und Wilde, Zeitschr. für Elektrochemie **7**, 373, 1900; Nernst, ibid. **6**, 41, 1899.

3) J. J. Thomson, Die Entladung der Elektrizität durch Gase (deutsch von H. Ebert) Leipzig 1900; vgl. auch Naturw. Rundschau, 1897—1900, J. J. Thomson, Rutherford, Wilson; Arrhenius, Wied. Ann. **42**, 18, 1891; Marx, Ann. d. Physik **2**, 768, 798, 1900.

wo die Metalle die Eigenschaften der Dielektrika annehmen. Dem gasförmigen Zustand am nächsten ist von allen Metallen das Quecksilber, dessen Dampf bekanntlich ein Dielektrikum ist. Es wäre interessant, in welcher Weise sich die Leitfähigkeit des Quecksilbers in der Nähe seiner kritischen Temperatur ändert, wo man stetig aus dem metallisch leitenden flüssigen Zustande in den dielektrischen gasförmigen Zustand übergehen kann.[1]) Ferner zeigen gewisse Färbungen von Gläsern (Rubinglas) und Schmelzflüssen, dass die Metalle bei hohen Temperaturen leicht den kolloidalen Zustand annehmen.[2])

Schliesslich wollen wir noch einen kurzen Blick auf die organische Chemie der hohen Temperaturen werfen, auf die Umlagerungen, Platzwechsel und Polymerisationen, auf die Racemisierung optisch aktiver Substanzen[3]) beim Erhitzen, auf die Polymerisationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, auf die Bildung von Diphenyl aus Benzol, von Benzol, Styrol aus Acetylen in glühenden Röhren, auf die Petroleumbildung aus Acetylen oder tierischen Fetten nach Moissan oder Engler,[4]) sowie auf die gesamte Chemie der trockenen Destillation.[5])

---

1) Eine Untersuchung in dieser Richtung ist vom Verf. geplant.

2) Förster, Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 547; Lorenz, ibid. **7**, 280.

3) van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume (2. Aufl.), S. 31.

4) Holleman, Lehrb. der organ. Chemie S. 145, 299, 384, 47.

5) Ost, l. c., S. 252 u. f.; F. Haber, Experimentaluntersuch. über Zersetz. und Verbrenng. von Kohlenwasserstoff, Karlsruhe 1896. Ipatiew, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 596, 1901.

Bisher haben wir uns nur mit der Frage beschäftigt, was geschieht bei extrem hohen Temperaturen? Wir wenden uns nun zu der Frage, wie verschiebt sich die Geschwindigkeitskonstante k der chemischen Vorgänge mit der Temperatur? Auch hier hat van't Hoff[1]) das Fundamentalgesetz II entwickelt und zwar so, dass es auch dem Grenzfall des Gleichgewichtes genügt. Ist T die absolute Temperatur, so ist nach van't Hoff allgemein:

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C, \qquad \text{II)}$$

wo A, B und C Konstanten sind. Häufig erwiesen sich z. B. in Versuchen von Arrhenius die Konstanten B und C gleich Null. van't Hoffs Temperaturfunktion der Geschwindigkeit ist namentlich in den schönen Versuchen von Kooy und Bodenstein[2]) über Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff zwischen 300° und 500° quantitativ bestätigt worden. Alle diese Versuche sind bei konstanter Temperatur gemacht. Wie gestaltet sich aber die Geschwindigkeit, wenn man die entwickelte Reaktionswärme nicht mit unendlich grosser Geschwindigkeit ableitet und daher die Temperatur nicht konstant halten kann? Diese Aufgabe führte van't Hoff[3]) zum Problem der Entzündungs- und Explosionserscheinungen. Sobald nämlich die durch das System pro Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge grösser wird als die in derselben Zeit durch

1) van't Hoff, Vorlesungen **I**, 230.
2) Kooy, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 155, 1893; Bodenstein, ibid. **29**, 295, 1899.
3) van't Hoff, Vorlesungen **I**, 231, 240.

Leitung und Strahlung an die Umgebung abgeleitete Wärme, so muss sich die Reaktionsgeschwindigkeit immer mehr steigern und es kann so schliesslich Explosion und Entzündung eintreten. Man sieht, welch' fundamentale Wichtigkeit diese Betrachtungen für eine theoretische Behandlung der Flammen- und Sprengstoffchemie besitzen. Freilich liegen hierfür nur erste rechnerische und experimentelle Ansätze von Bunsen, Le Chatelier, Hoitsema, Berthelot und Vieille und Dixon vor. Am einfachsten würde sich hier noch die Fundamentalaufgabe einer adiabatischen Reaktionsgeschwindigkeit gestalten.

Wir wenden uns jetzt zum Gebiete der tiefen Temperaturen. Schon im Jahre 1784 stellte Lavoisier Betrachtungen über die Verflüssigung der Atmosphäre bei Erkaltung der Erde an. Heute nach einem Säkulum ist es Männern wie Cailletet, Pictet, Linde, Hampson, Wroblewski, Olszewski und Dewar gelungen, die Luft und alle bisher als permanent geltenden Gase oft sogar in grossen Mengen und zu technischen Zwecken zu verflüssigen.[1]) Freilich war hierzu eine Kette wissenschaftlicher und technischer Entwickelung, vor allem die Entwickelung der Begriffe der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes durch Faraday, Andrews und andere nötig. Es ist hier nicht der Ort, die Verflüssigung jedes einzelnen Gases zu beschreiben, er-

1) Hardin, l. c.; Travers, Phil. Mag. (6) 1, 411, 1901.

wähnt sei allenfalls, dass gerade durch fraktionierte Destillation der flüssigen Luft die neuen Elemente Neon, Krypton und Xenon von Ramsay[1]) erhalten worden sind, und man den Sauerstoff der Luft konzentrieren kann.[2]) Nur einige Siedepunkte seien in Celsiusgraden[3]) angegeben.

Schwefeldioxyd —8°, Cyan —21°, Ammoniak—33°7, Chlorwasserstoff—35°, Chlor —36°6, Arsenwasserstoff — 55°, Schwefelwasserstoff —62°, Kohlendioxyd —78°, Phosphorwasserstoff —85°, Stickoxydul—88°, Äthylen —102°5, Xenon —109°1, Ozon —125°, Krypton —151°7, Stickoxyd —154°, Methan —164°, Sauerstoff —182°5, Fluor —187°, Argon —186°1, Kohlenoxyd —190°, Stickstoff —194°5, Wasserstoff —252°. Helium, das letzte der permanenten Gase, siedet nach Dewar nahe beim Siedepunkte des Wasserstoffes.[4]) Dewar hat den Wasserstoff nicht nur verflüssigt, sondern auch zu einer weissen Masse erstarren lassen, die übrigens wider Erwarten nicht metallisch ist. Diese Temperatur, die durch unter vermindertem Drucke siedenden Wasserstoff erreicht wurde, liegt bei —257°, also nur noch 16° über dem absoluten Nullpunkt.

Auch Helium ist in neuester Zeit von

---

1) Ramsay und Travers, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 634, 1900.

2) Linde, Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 2, 1897; Winkelmanns Handb. d. Physik **II**, 2, 466—470.

3) Ramsay und Travers, l. c.; Hardin, l. c., S. 168; Guillaume et Poincaré, Rapports prés. au Congrès internat. de Physique, Paris 1900, Chappuis, **I**, 146—147.

4) Hardin, l. c., S. 166, 115, 116; Dewar, Chemisch. Centralblatt **1898**, **II**, 83, 259; **1899**, **I**, 819, 820, 916, **II**, 747.

Dewar durch Abkühlung in festem Wasserstoff zum Erstarren gebracht worden.[1]) Von anderen Schmelzpunkten seien in Celsiusgraden genannt[2]): Cyan —34⁰4, Quecksilber —38⁰80, Ammoniak —78⁰8, Chloroform —71⁰, Schwefeldioxyd —76⁰, Schwefelwasserstoff —85⁰, Toluol —102⁰, Chlor —102⁰, Methylformiat —107⁰5, Schwefelkohlenstoff —112⁰8, Chlorwasserstoff —116⁰, Äthyläther —117⁰6, Stickoxydul —115⁰, Arsenwasserstoff —119⁰, Bromäthyl —125⁰5, Äthylalkohol —130⁰, Phosphorwasserstoff —133⁰, Stickoxyd —167⁰, Äthylen —169⁰, Methan —185⁰, Argon —189⁰6, Kohlenmonoxyd —207⁰, Stickstoff —214⁰.

Manche Stoffe vergrössern mit sinkender Temperatur ihre innere Reibung derartig, dass sie glasartig amorph oder gallertförmig werden.[3]) Auch die elektrische Leitfähigkeit von 24% Salzsäure[4]) nimmt nach Dorn von 0⁰ bis —82⁰ auf den 35. Teil ab. Dagegen nimmt nach Abegg und Seitz die Dielektrizitätskonstante[3]) der Alkohole bis —100⁰ stark zu.

Aus der van't Hoffschen Formel I für das Gleichgewicht ergiebt sich, dass bei tiefen

---

1) Vergl. Note 4 auf vorhergehender Seite.

2) Holborn und Wien, Wied. Ann. **59**, 226, 1896; Hardin, l. c., S. 168; Chappuis, l. c.; Holleman, Lehrbuch der anorgan. Chemie; Altschul und v. Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie, **16**, 24, 1895; v. Schneider, ibid. **19**, 155, 1896; **22**, 225, 1897; Ladenburg und Krügel, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1818, 1899; **33**, 637, 1900.

3) Hardin, l. c., S. 128, 162; Abegg und Seitz, Zeitschrift f. physik. Chemie **29**, 244, 1899; v. Schneider, ibid. **22**, 233, 1897.

4) Dorn, Wied. Ann. **60**, 468, 1897; van't Hoff, Vorlesungen **I**, 178; Naturwiss. Rundschau **13**, 652, 1898.

Temperaturen das Gleichgewicht zu Gunsten der exothermen Stoffe und Systeme verschoben ist. Endotherme Stoffe, wie das Ozon, werden also mit sinkender Temperatur immer instabiler. Man kann hier den Einwand machen, warum wir dann gerade bei tiefen Temperaturen das Ozon so reichlich sogar als tiefblaue Flüssigkeit erhalten können. Aber die bekannte grosse Explodierbarkeit[1]) des Ozons bei tiefen Temperaturen giebt uns sofort die Antwort. Das flüssige Ozon ist eben bei tiefen Temperaturen gar nicht im Gleichgewicht, sondern nach einem ganz allgemeinen Rezepte zur Darstellung sich sonst schnell zersetzender instabiler Stoffe nur in einem gleichsam abgeschreckten, überraschten, instabilen Zustande. Wir haben eben das Ozon nur von höherer Temperatur mit grosser Zersetzungsgeschwindigkeit schnell auf tiefe Temperatur mit einer nach Gleichung II sehr klein werdenden Geschwindigkeit gebracht, so dass es gar keine Zeit fand, sich in den der Kälte entsprechenden exothermen Gleichgewichtszustand zu begeben, d. h. sich zu zersetzen, was aber in der That doch sofort unter heftiger Wärmeentwickelung und Explosion geschieht, sobald ein die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigender Umstand, Zusatz eines Katalysators oder eine lokale Erhitzung, eintritt.

Aus der van't Hoffschen Temperaturfunktion II der Geschwindigkeit ist ersichtlich, dass

1 Hardin, l. c., S. 117; Ostwald, Grundlinien der anorgan. Chemie, S. 83.

Reaktionen, die bei Zimmertemperatur noch recht lebhaft verlaufen, bei sehr tiefen Temperaturen nur so langsam gehen können, dass sie überhaupt kaum[1]) merklich sind. So wirken flüssiges Ammoniak und konzentrierte Schwefelsäure bei tiefen Temperaturen kaum merklich aufeinander ein und reagiert nach Pictet metallisches Natrium bei —80° nicht mehr erheblich auf 15% Salzsäure. Indessen hat hier Dorn gezeigt, dass aus der Wirkung von Natrium auf Salzsäure bei —80° in einer galvanischen Kette noch ein sehr erheblicher Arbeitsbetrag gewinnbar ist, die Einwirkung des Natriums auf Salzsäure ist also auch bei —80° nach dem Energieprinzip[2]) wegen ihrer Arbeitsfähigkeit noch möglich und geschieht nur wegen der tiefen Temperatur mit sehr geringer, fast unmerklicher Geschwindigkeit.

Knallgas bildet schon bei Zimmertemperatur, im Gegensatz zu höheren Temperaturen, einen ebensolchen Fall von scheinbarem Gleichgewicht, das in Wahrheit kein Gleichgewicht ist, wie schon die arbeitliefernde Gaskette[3]) und die katalytische Platinwirkung[4]) beweist. Das Fluor, das sonst Glas heftig angreift, wirkt bei tiefen Temperaturen von etwa — 190° nur so äusserst langsam auf dasselbe ein, dass das Fluor in dieser Kälte von Moissan und Dewar in Glasgefässen verflüssigt[5]) werden konnte.

---

1) van't Hoff, Vorlesungen I, S. 232.

2) Dorn, Wied. Ann. **60**, 468, 1897; van't Hoff, Vorlesungen **I**, 178; Naturw. Rundschau **13**, 652, 1898.

3) Vgl. Ostwalds Klassiker No. 110, S. 98—102.

4) Ostwald, Grundlin. d. anorgan. Chem., S. 108—110.

5) Hardin, l. c., S. 160.

Indessen giebt es auch Reaktionen, die selbst bei tiefen Temperaturen sehr schnell verlaufen, wie z. B. zwischen Fluor und Wasserstoff[1]). Auch photographische Platten sind bei —180^0 noch lichtempfindlich.

Fassen wir nun kurz die charakteristischen Unterschiede der extrem hohen und der extrem niedrigen Temperaturen zusammen, so ergiebt sich für den Chemiker folgender Gesichtspunkt:

Bei hohen Temperaturen Vorwiegen der endothermen, bei tiefen Temperaturen Vorwiegen der exothermen und Instabilität vieler endothermen Systeme. Die Reaktionsgeschwindigkeiten erleiden mit sinkender Temperatur eine sehr grosse Verzögerung, die relativ um so grösser ist, je tiefer die Temperatur liegt, weshalb bei tiefen Temperaturen gerade viele instabile Verbindungen und Systeme scheinbar beständig sind.

Zum Schlusse sei noch die Frage beantwortet, wie sich denn die Organismen zu dem beständigen Sinken der Temperatur auf Erden stellen werden: Ein französischer Forscher, Quinton,[2]) hat gezeigt, dass in den früheren heisseren Perioden der Erde diejenigen Tierarten vorherrschten, welche wenig oder gar keine Wärme entwickelten, während mit zunehmender Abkühlung der Erde die Tierarten mit stärkerer positiver Wärmeentwickelung in den Vordergrund treten. Hier besitzen wir also auch in den Evolutionserscheinungen der Lebewesen meines Er-

---

1) Hardin, l. c., S. 179.
2) Zeitschr. f. physikal. Chemie **20**, 470, 1896 (Ref.).

achtens ein Analogon zu der thermodynamischen exothermen Gleichgewichtsverschiebung chemischer Vorgänge mit sinkender Temperatur. Die Maxwellschen Dämonen zur Vernichtung des zweiten Hauptsatzes[1]) sind also trotz des Neovitalismus in den Lebewesen wohl nicht vorhanden.

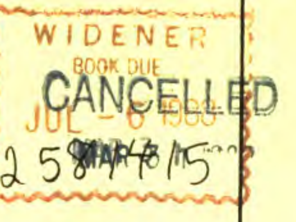
Ferner haben Abkühlungsversuche von gewissen Organismen und Fermenten auf die Temperatur der flüssigen Luft gezeigt, dass dieselben selbst bei ungefähr —200° ihre Lebensfähigkeit und Wirksamkeit nicht gänzlich einbüssen. So soll es also nach Lord Kelvin[2]) wohl möglich sein, dass trotz der tiefen Temperatur des Weltraumes die ersten Keime organischen Lebens aus fernen Welten durch die Meteorkörper zu uns getragen worden sind.

---

1) Maxwell, Theorie der Wärme (deutsch v. Neesen), S. 374.

2) Hardin, l. c., S. 176; Oppenheimer, Die Fermente, Leipzig 1900, S. 39, 257.

Druck von August Pries in Leipzig.


WIDENER
BOOK DUE
CANCELLED